⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭63-23976

<pre>⑤Int.Cl.⁴</pre>	識別記号	庁内整理番号		@公開	昭和63年(1	988)2月1日
C 09 D 3/82 C 08 G 77/30 C 09 D 5/00	PMV NU J PPM 1 1 5	7224—4 J 6561—4 J 7224—4 J	審査請求	未請求	発明の数 1	1 (全8 頁)

③発明の名称 固体材料処理剤

> 20特 願 昭61-167324

願 昭61(1986)7月16日 23出

名 ⑩発 明 者 小

千葉県君津郡袖ケ浦町久保田2848-46 功

⑫発 明 者 崎 朥 千葉県市原市桜台3-26-10

トーレ・シリコーン株 東京都中央区日本橋室町2丁目8番地 の出 願 人 式会社

- 1. 発明の名称 固体材料処理剂
- 2. 特許請求の範囲 1分子中に少なくとも1個の式

 $-05i(X)_2-d$

R 1 (0) a P (X) b R2c

(式中、R、R²は一価炭化水素基、R¹は炭素原子 数2~6の二価炭化水素基、Xは炭素原子数1 ~4のアルコキシ基、aはOまたは1、bは1ま たは2、cは0または1、dは0または1、b+c は2、ただしaが0の場合、bは2、cは0であ る)で示される基を有し、かつオルガノシロキ サン単位の合計数が少なくとも3であるオルガ ノポリシロキサンを主剤とする固体材料処理剤。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は固体材料処理剤に関する。更に詳し くは、固体材料に耐久力のある帝電防止性およ び規水性を付与することのできる固体材料処理 剂に関する.

[従来の技術]

従来、リンのアルキルエステル基を含有する オルガノポリシロキサンとしては、オルガノポ リシロキサンとリン酸エステル基含有アルコキ シシランを水中で乳化重合したもの(特開昭6 0-248732号公報参照)、ハロゲン化ア ルキル基含有ジノチルポリシロキサンとリンの アルキルエステル化合物とを反応させたもの(特 開昭59-48718号公報参照)が知られて おり、これらは皮形物、シート状物、フォーム 状物、繊維状物、粉状物などの固体材料処理剂 として使用されている。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、これらのオルガノポリシロキ サンを固体材料に帯電防止性、現水性付与の目 的で使用した場合、耐久性が十分でなく、水や 有機溶剤により容易にその効果が失われるとい う欠点を有していた。

本発明は、上述した欠点を解消することを目 的とし、固体材料に耐久力のある帯電防止性お よび親水性を付与することのできる固体材料処理剤を提供するものである。

[問題点を解決するための手段]

上記した目的は、1分子中に少なくとも1個の式

(式中、R、R・は一価炭化水素基、R・は炭素原子数2~6の二価炭化水素基、Xは炭素原子数1~4のアルコキシ基、aは0または1、bは1または2、cは0または1、dは0または1、b+cは2、ただしaが0の場合、bは2、cは0である)で示される基を有し、かつオルガノシロキサン単位の合計数が少なくとも3であるオルガノボリシロキサンを主剤とする固体材料処理剤によって達成することができる。

これを説明するに、本発明において主剤とされるオルガノポリシロキサンは、1分子中に少なくとも1個の式

Xは炭素原子数1~4のアルコキシ基であり、これにはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、メトキシエトキシ基などが例示される。1分子中のX基は同種であってもよく、また異種であってもよい。aは0または1、bは1または2、cは0または1、dは0または1、b+cは2、ただしaが0の場合、bは2、cは0である。式

で示される茲の具体例としては、

で示される基を有しかつオルガノシロキサン単 位の合計数が少なくとも3であるオルガノポリ シロキサンであり、固体材料への結合性、規和 性を高め、かつ固体材料に帯電防止性および親 水性を付与する作用がある。前記した式中、R およびR²は一価炭化水素基であり、これにはメ チル基、エチル基、プロピル基、オクチル基の ようなアルキル基、ピニル基、アリル基、プロ ベニル基のようなアルケニル基、2-フェニル エチル茲、2ーフェニルプロピル茲、3・3・ 3ートリフルオロプロピル基のような置換アル キル基、フェニル基、トリル基のようなアリー ル基、または置換アリール基などが例示される。 1分子中のRおよびR2は同種であってもよく、 また異種であってもよい。R1は炭素原子数2~ 6のアルキレン基であり、これにはエチレン基、 プロピレン基、プチレン基などが例示される。

が例示される。

本オルガノポリシロキサンにおいて、他のオルガノシロキサン単位はモノオルガノシロキサン、トリオルガノシロキサン、トリオルガノシロキサン単位のいずれであってもよいが、ジオルガノシロキサン単位か好ましい。これらのオルガノシロキサン単位中、けい素原子に結合する有機悲としては一個炭化水素基であり、これにはRで例示したものがあげられる。該オルガノシロキサン単位の具体例としては(CB₃)₂SiO、(CB₃)₂SiO、(CB₃)₂SiO、(CB₃)₂SiO・/2、

CH,SiO³/1、CH,・CF,CH,CH,SiO、CH,・C₆H,SiO、C₆H,(CH₂),SiO³/2 か例示される。

本オルガノポリシロキサンはオルガノシロキサン単位の合計数が少なくとも3であることが必要である。これは3未満であると、硬化皮膜が粗硬となり耐久性が不十分となるためである。オルガノシロキサンの合計数は、処理のしやするの点から好ましくは、5~1000である。またジオルガノシロキサン単位の合計数が、50以上である場合には潤滑性が発現する。

オルガノポリシロキサンの分子構造としては、 直鎖状、分枝鎖状あるいは網状のいずれでもよい。また、末端基は特に制限されず、水酸基、 トリアルキルシロキシ基、アルコキシシロキシ 基が例示されるが、式

で示されるアルコキシシロキシ茲であることが

好ましい。

本発明で用いられるオルガノポリシロキサン は例えば、式

で示されるオルガノシランと、少なくとも1個のけい素原子結合水酸悲を有するオルガノポリシロキサンとを、該オルガノポリシロキサン中のけい素原子に結合する全水酸基数に対する該オルガノポリシラン中のけい素原子に結合する全アルコキシ基数の比が少なくとも2.0となるような割合で、40~180℃の温度で脱アルコール縮合反応させることにより得られる。

本発明の固体材料処理制は、上述したオルガノポリシロキサンを単独あるいはそのまま水に溶解もしくは自己乳化をせるかまたは適当な乳化剤、例えば高級アルコールの硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、高級脂肪酸ポリオキシアルキレン付加物、アルキルフェノー

錫、ジルコニウム等の有機酸塩等の触媒および /またはアミノ基含有アルコキシシラン、エポ キシ基含有アルコキシシランのようなアルコキ シシラン類、オルガノハイドロジェンポリシロキ サン、シラノール基含有オルガノポリシロキ サン等を併用して処理を行なってもよい。

本発明の処理剤の適用対象である固体材料としては、各種繊維やその編織物、紙、天然もしくは合成皮革、セロハン、プラスチックフィルムなどのシート状物、合成樹脂フォームのようなフォーム状物、合成樹脂成形品、天然もしくは合成ゴム成形品、金属成形品、ガラス成形品、無機質物体または合成樹脂粉体のような粉状物などが例示される。

前述した繊維としては、材質的には毛髪、羊毛、絹、麻、木綿、アスペストのような死生機 維、レーヨン、アセテートのような再生機能、ポリエステル、ポリアミド、ピニロン、ポリア クリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピン ン、スパンデックスのような合成機能、ガラス 機能、カーボン機能、シリコーンカーバイト機 維が例示される、形状的には、ステーブル、フィ ルポリオキシアルキレン付加物、商級脂肪酸ソ ルピタンエステル等により乳化させて使用して もよい。

また、トルエン、キシレン、ペンゼン、nーへキサン、ヘプタン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ミネラルターペン、パークロルエチレン、トリクロロエチレン等の有機溶剤に溶解して使用してもよい。

本発明に係る処理剤を用いて固体材料に処理するには、スプレー、ロールコーティング、ハケ塗り、浸渍等の方法により行なわれる。付着量は、固体材料に対し、0。01~10。0重量%付着させるのが一般的である。ついで常温放置、熱風吹付、加熱処理などにより固体材料に耐久力のある帯電防止性および親水性が発現する。

なお、本発明の処理剤には、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオレート、ジブチル錫ジラウレート、ステアリン酸ジルコニウムのような亜鉛、

ラメント、トウ、糸が例示され、編織物として、 編物、織物、不織布、樹脂加工布帛、これらの 縫製品が例示される。

[実施例]

次に、本発明を実施例により説明する。実施 例中、部および%とあるのは重量部および重量 %を意味し、粘度は25℃における値である。 実施例1

授はん機、温度計および選流冷却管を備えた 1000mlの4つ口フラスコに、粘度1100 センチストークスの両末端水酸基封鎖のジメチルポリシロキサン393.3gおよび式

で示されるアルコキシシラン 6. 7 8を仕込み、 来内を窒素置換した後、 1 3 5 ~ 1 4 0 ℃で 3 時間脱アルコール縮合反応させた。 得られたものは、赤外線吸収スペクトル分析および核磁気 共鳴分析の結果より、粘度 1 8 0 0 センチスト ークスを有する次の式

で示されるオルガノポリシロキサン(以下オル ガノポリシロキサンAという)であることが確 認された。

次にトルエン999部に本オルガノポリシロキサンA1. 0部を加え、均一に溶解し処理液(ア)を調製した。

この処理液にグリオキザール系レジン 3 %を付着させたポリエステル 6 5 % 綿 3 5 % から 成るプロード生地 (40×20cmの大きさ)を30秒間浸渍し、マングルで紋り率100%に調製後室温で10時間放置し乾燥させた。次に150℃のオープンで5分間加熱処理をした。

かくして得られたオルガノポリシロキサン処理布を二分し、一方のオルガノポリシロキサン 処理布を自動反転式洗濯機を用いて、次の条件で

リースタチックテスタを使用して、摩擦対象布として綿布(カナキン 3 号)を用い、 8 0 0 回/ 分の回転により 6 0 秒後の摩擦電圧を測定した。

比較のため、オルガノポリシロキサンAの代わりに式

で示されるオルガノポリシロキサンB1部を用いた他は全く同様に各種処理および試験を行なった(比較例1)。

これらの結果を第1表に示した。本発明の処理剤による吸水性および帯電防止性の洗濯に対する耐久力は非常に良好であった。

実施例2

提はん機、温度計および遺流冷却管を輸えた 1000mlの4つロフラスコに、粘度30センチストークスの両末端水酸基封鎖のジノチルポリシロキサン263、5mおよび式

10分

at M

1回洗濯後、水でのすすぎ(洗濯条件の洗剤を除いたもの)を2回実施して洗濯処理をした(これを1工程とする)。この工程を3回繰り返し、室温で乾燥させた。

洗濯前および洗濯後(洗濯処理を3工程行なったもの)のオルガノポリシロキサン処理布を、ロ紙を敷いた上に平らに並べて、スポイトで一滴水を落し、拡散されるまでの時間を測定して吸水性試験とした。

また、蛍光X線分析装置(理学電機工業社製) を使用して洗濯前後の処理布におけるけい素原 子のカウント数の差から洗濯後のオルガノポリ シロキサンの残存率(%)を求めた。

また帯電防止性試験として、洗濯前後のオルガノポリシロキサン処理布を20°C、相対湿度65%で1週間放置した後、京大化研式ロータ

で示されるアルコキシシラン31.5gを仕込み、系内を窒素置換した後、135~140℃で3時間脱アルコール縮合反応をせた。得られたものは、赤外線吸収スペクトル分析および核磁気共鳴分析の結果より、粘度125センチストークスを有する次の式

で示をれるオルガノポリシロキサン(以下オルガノポリシロキサンCという)であることが確認された。

次にトルエン999部に本オルガノポリシロ キサンC1.0部を加え、均一に溶解し処理液 (イ)を調製した。

この処理液に突施例1と同一のブロード生地を使用して同様にオルガノポリシロキサン処理 布を作成し、これらについて実施例1と同様の

特開昭 63-23976 (6)

洗濯処理(3工程)、吸水性試験、オルガノポリシロキサン残存率および帯電防止性試験の測定を行なった。

比較のため、オルガノポリシロキサンCの代わりに式

で示されるオルガノポリシロキサンD1部を用いた他は全く同様に各種処理および試験を行なった(比較例2)。

これらの結果を第1表に示した。本発明の処理剤による吸水性および帯電防止性の洗濯に対する耐久力は非常に良好であった。

実施例3

授はん機、温度計および遺流冷却管を備えた 1000mlの4つ口フラスコに、粘度35センチストークスの両末端水酸基封鎖のジメチルポリシロキサン165.2gおよび式

シロキサン残存率および帯電防止性試験の測定 を行なった。

比較のため、オルガノポリシロキサンEの代わりに式

で示されるオルガノポリシロキサンF1部を用いた他は全く同様に各種処理および試験を行なった(比較例3)。

これらの結果を第1表に示した。本発明の処理剤による吸水性および帯電防止性の洗濯に対する耐久力は非常に良好であった。

実施例 4

で示されるアルコキシシラン114.88を仕込み、系内を窒素置換した後、135~140 ℃で3時間脱アルコール縮合反応させた。得られたものは、赤外線吸収スペクトル分析および核磁気共鳴分析の結果より、粘度52センチストークスを有する次の式

で示されるオルガノポリシロキサン(以下オルガノポリシロキサンEという)であることが確認された。

次にトルエン999部に本オルガノポリシロキサンE1。 0 部を加え、均一に溶解し処理液(ウ)を調製した。

この処理液に実施例1と同一のブロード生地を使用して同様にオルガノポリシロキサン処理布を作成し、これらについて実施例1と同様の洗濯処理(3工程)、吸水性試験、オルガノポリ

で示される粘度 1 2 0 センチストークスのオルガノポリシロキサン G 2 0 部をエチレンオキサイドの付加モル数が 6 のポリオキシエチレンオキサイドの付加モル数が 1 0 のポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル 2 部および水 7 7 部を均一に混合し、これをコロイドミル乳化機を通してエマルジョンを割製した。次 P H を 9 . 5 に調整した。本エマルジョン 1 0 部に水 1 9 0 部、式

(CH₂O),Si(CH₂),NH(CH₂);NH; で示されるアミノシランO. 1 部およびジブチル鉛ジラウレートの 5 0 %エマルジョン O. 2 部を添加して処理液(エ)を調製した。

この処理液に実施例1と同一のブロード生地を使用して同様にオルガノポリシロキサン処理布を作成し、これらについて実施例1と同様の洗濯処理、吸水性試験、オルガノポリシロキサン残存率および帯電防止性試験の測定を行なった

. 結果は第1表の通りであり、アミノシランの

併用により吸水性および帯電防止性の洗濯に対 する耐久性は更に向上した。

実施例5

式

で示され、 粘度 4 8 センチストークスを有する オルガノポリシロキサンH1. 5 部をエタノー ル 9 3 . 5 部に溶解し、更にメチルトリノトキ シシラン 0 . 2 部およびトリエタノールアミン 0 . 2 部を加えて処理液(オ)を調製した。

この処理液に実施例1と同一のブロード生地を使用して同様にオルガノポリシロキサン処理布を作成し、これらについて実施例1と同様の洗濯処理および帯電防止性試験を行なった。その結果、摩擦帯電圧は、洗濯前750V、洗濯後330Vであり、帯電防止性の洗濯に対する耐久性は良好であった。

実施例 6

実施例4で用いたオルガノポリシロキサンG

ムでドデシルペンイチルアルコールにより破壊した(本エマルジョンをメチルアルコーの粘度は40000ところ、回収されたポリマーの粘度は4000でより。本エマルジョンを水で希釈しオルガノポリシロキサン 漫度を1%にし、実施例6と同様にグリエキザール系レジン4%を付着させた総100%のプロード地を処理した。これを同様にパークロルエチレンにより、ドライクリーニングを行ない、吸水性およびオルカノポリシロキサン 残存率を認定して、その結果を第2表に示した。

実施例7

オルガノポリシロキサンA10部およびステアリン酸亜鉛1部を水89部に溶解し、処理液を調製して、プラズマ加工したポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に、1 m² 当り0.2 gのオルガノポリシロキサン付着量となるようにスプレーで付着させた。付着後室温で一晩乾燥をせ、130℃に加熱したオーブン中で10分間加熱処理をした。

比較例としてオルガノポリシロキサンEの1 0%水溶液を調製し、同様にプラズマ加工した の処理液(エ)を使用して、グリエキザール系レジン4%を付着させた綿100%のプロード地を同様に処理した。

得られたオルガノポリシロキサン処理布を二分し、一方のオルガノポリシロキサン処理布をパークロルエチレン200ccに入れて20分問授はんし、これをドライクリーニングとした。その後吸水性およびオルガノポリシロキサン残存率を測定し、その結果を第2表に示した。比較例4

水60部に、ドデシルベンゼンスルホン酸2 部を均一に溶解し、これに環状ジノチルシロキザンの4畳体28.5部および

で示されるシラン1.5部を提はんしながら添加した。これをホモゲナイザー乳化機を用いて22.380kg/cm²で3回通過させてエマルジョンとした。これをゆっくり提はんしながら35℃で2時間保持後、20℃に冷却して4時間保持して乳化重合した。その後炭酸ナトリウ

ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に 1 a ² 当りり、2 gの付着量となるようにスプレ ーし、乾燥後加熱処理をした。

これら2つの処理フィルムを6時間流水中に 没流し、それぞれ処理面を下にし、60℃上2 でにセットした恒温水槽の上面を放り、ないでれ処理では、3時間後のフィルムの状態を初れるない。本発明の処理剤であるオルルムは、本発明の処理したフィルムはなかが、大きにより、フィルムの内面は、現水性を保持しており、他のフィルムの内面は、収水性を存ったが、他のフィルムの内面は、水性を有しておらず、水滴が付着して会っていた。実施例3

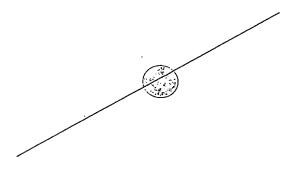
オルガノポリシロキサンAの0.5% 水溶液100gを調製し、カーポンプラック粉末50gを添加後、放置、乾燥および100℃、5分間の加熱処理を行なってオルガノポリシロキサンAを1%付着させたカーボンプラック粉末を得た。

また比較例としてオルガノポリシロキサン B を用いて同様にカーボンブラック粉末を処理し、オルガノポリシロキサン B を 1 % 付着させたカ

ーポンプラック粉末を得た。

これらのカーボンブラック50gをそれぞれ別々に1lの水に添加して、3時間攪拌し、ロ過を行なって乾燥させた。

得られたカーボンブラック粉末をそれだれの なに水性アクリルエマルジョン型塗料中に5部 は水性アクリルエマルジョン型塗料中に5部 して途料を作製した。オルガク粉あり シロキサンAで処理したカーボンブラック粉をこ をはは均一に分散され、沈降するB とも理したカーボンブラック粉末は沈降が早したかったが、オルガノボリシロキサンAで処理したかまり、 をもないったが、オルガノボリシロキサンとで 処理したカーボンブラック粉末に別の個体処理が 分散状態も不均一であり、本発明の個体のできた。 は耐久力のある親水性を付与することができた。



[発明の効果]

本発明の固体材料処理剤は、1分子中に少なくとも1つのけい素原子結合アルコキシ基とリンのアルキルエステル基を有するシロキシを表し、かつオルガノシロキサン単位の合計数が少なくとも3であるオルガノポリシロキサンを主剤とするので、耐久力のある帯電防止性および親水性を固体材料に付与することができるという特徴がある。

特許出願人 トーレ・シリコーン株式会社

郑1表	洗濯後のオルガノボリ	シロキサン残存率(%)	48	53	56	28	13	=	01	ſ
	摩接帝電圧(V)	洗濯後	066	720	069	930	1480	1410	1390	1610
		福麗米	905	07.7	099	750	920	780	069	1650
	吸水性(抄)	洗濯後	6.8	0	0	0	10.3	9.6	9.4	10.0
		洗澡部	5.1	0	0	0	7.7	0	0	12.5
	##	žė.	兴斯室1	~	e	4	比较图1	7	3	未処理布